

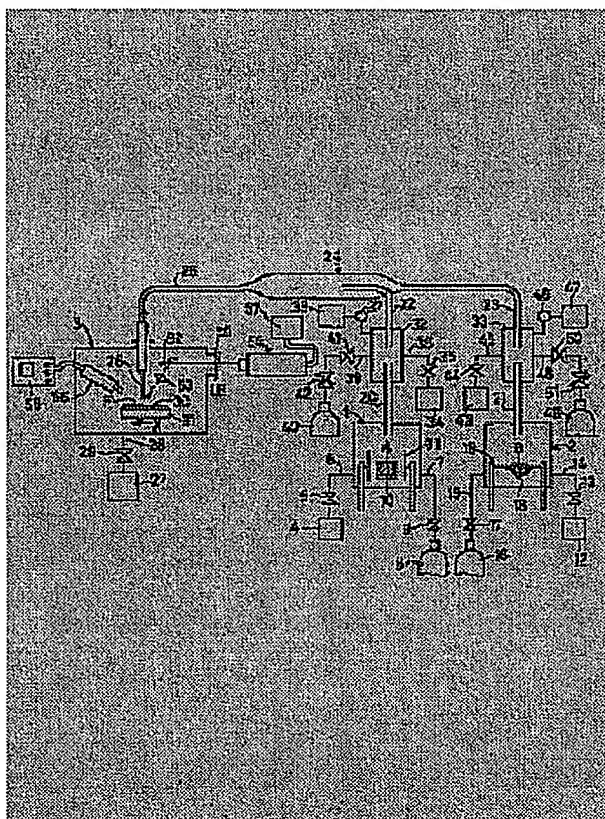
FORMATION OF PARTICULATE FILM BY GAS DEPOSITION METHOD AND ITS FORMING DEVICE

Publication number: JP6116743
Publication date: 1994-04-26
Inventor: HAYASHI CHIKARA; KASHIYUU SEIICHIROU
Applicant: VACUUM METALLURG CO LTD
Classification:
- International: C23C24/04; C23C24/00; (IPC1-7): C23C24/04
- european:
Application number: JP19920264915 19921002
Priority number(s): JP19920264915 19921002

Report a data error here

Abstract of JP6116743

PURPOSE: To form films varying in characteristics by adjusting the mixing ratios of the particulates injected onto a substrate and the carrier gas thereof, the thickness of the particulate films deposited on the substrate, tissue ratios in the respective longitudinal directions, etc., at the time of forming the films of the evaporated particulates of the metals from plural evaporating sources on the substrate. **CONSTITUTION:** A crucible 10 contg. silver A is placed in a first forming chamber 1 and a W heater 18 contg. iron B is placed in a second forming chamber 2. After the two forming chambers 1, 2 are internally evacuated, the silver A and the iron B are heated to evaporate and the evaporated particulates of the silver and the iron are made into an aerosol state in the chambers 32, 33 by the gaseous Ar from cylinders 8, 16 and are mixed in a double pipe section 24; thereafter, these particulates are sprayed from the tip of a nozzle 26 onto the substrate 30 moving in a horizontal direction X in the forming chamber 3, by which the particulate films F consisting of the silver and the iron are deposited on the substrate. The films are then irradiated with a CO₂ laser beam and are thereby heated. The particulate deposited films varying in functions are formed on the substrate 30 by changing the mixing ratio of the particulates and carrier gas sprayed onto the substrate 30, the heating conditions of the substrate 30, etc., in such a case.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116743

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

室内整理番号

FI

技術表示箇所

C 2 3 C 24/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-264915

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000192372

真空冶金株式会社

千葉県山武郡山武町横田516番地

(72)發明者 林 主稅

神奈川県茅ヶ崎市美住町7-22

(72)發明者 賀集 誠一郎

千葉県八街市八街に一53

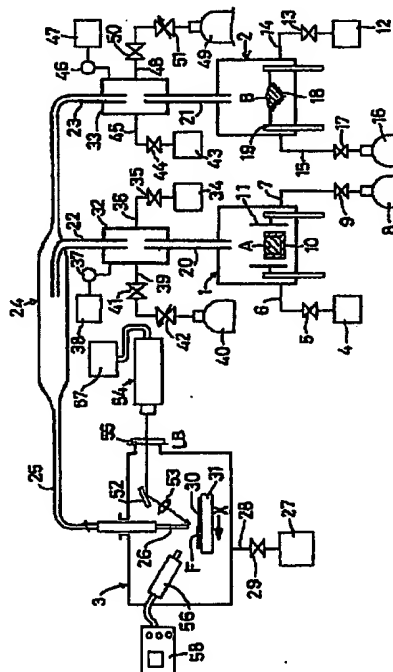
(74)代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

(54)【発明の名称】 ガス・デポジション法による微粒子膜の形成法およびその形成装置

(57) 【要約】

【目的】 基板上に形成される微粒子の堆積膜に部分的な特性を極めて簡単に形成することが出来るガス・デポジション法による微粒子膜の形成法と、それに用いる形成装置。

【構成】 基板上にキャリアガスと微粒子を同時に搬送して、微粒子膜を形成する際、微粒子の組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用で行う微粒子膜の形成法。基板上にキャリアガスと微粒子を搬送する搬送管の途中にガス導入・排出室を配置した微粒子膜の形成装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子をキャリアガス中に浮遊させ、キャリアガスと共に搬送し、噴射して基板上に微粒子膜を形成するガス・デポジション法において、基板上に堆積する微粒子膜の厚さ方向、または長さ方向に組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用で行って、微粒子膜に複合的特性を与え、該特性を広範囲に制御することを特徴とするガス・デポジション法による超微粒子膜の形成法。

【請求項2】 基板と、該基板にキャリアガスと共に微粒子を搬送する搬送管と、該搬送管の先端側に設けた微粒子を基板上に噴射するノズルとから成るガス・デポジション法による微粒子膜の形成装置において、前記搬送管の一部にガス導入・排気室を配置したことを特徴とするガス・デポジション法による微粒子膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガス・デポジション法による微粒子膜の形成法およびその形成装置に関し、更に詳細には、粒子の大きさが0.1 μ m以下の超微粒子および粒子の大きさが1 μ m以下の微粒子を使用した主にエレクトロニクスやファイン・メカニカルの分野で利用される機能性の厚膜を形成する方法およびその形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の膜の形成法としては、本発明者らは、特許第1513607号（特公昭64-11328号）で、図9に示すような、2個の微粒子生成室a、bを設けると共に、その各生成室a、bに互いに異種の蒸発すべき材料c、dを収容する容器e、fと、これら材料c、dを加熱すべき加熱装置g、hと、各生成室a、b内を真空にすべき真空排気装置i、iと、各生成室a、bに導入すべきキャリアガス導入管j、jと、各室a、bからキャリアガスと材料の微粒子を導出する搬送管k、lとを設けると共に、各生成室a、bより導出の搬送管k、lを同じ搬送方向に向けて重複させて二重管部mを設け、該二重管部mの先端側を延設して、二重管部mで混合された材料の混合微粒子の搬送管nを、真空排気装置oを備え、基板pが保持されている膜形成室（混合微粒子放出室ともいう）q内に接続して成る装置を用い、微粒子生成室a、bで生成した材料c、dの微粒子を搬送管k、lで搬送し、その搬送途中の二重管部mで2種の微粒子を混合し、混合微粒子を膜形成室q内に搬送し、該膜形成室q内の基板p表面に噴射して混合圧粉体の膜（微粒子膜）を形成する微粒子の混合によるガス・デポジション法を提案した。

【0003】 更に、前記微粒子の混合によるガス・デポジション法による膜形成の具体例を説明する。まず、微粒子生成室a内の容器eに材料cとしてAg（銀）を、また微粒子生成室b内の容器fに材料dとしてFe

（鉄）を夫々用意し、各材料c、dを夫々加熱装置g、hで所定温度に加熱する。次いで真空排気装置i、oを作動させると共に、ガス導入管jよりキャリアガスとしてH₂（水素）ガスを各生成室a、bに導入すると、生成室aで蒸発・生成したAg微粒子は導入されたH₂ガス中に混合されてエアロゾル状となり、搬送管kの入口に送り込まれ、また、生成室bで蒸発・生成したFe微粒子は導入されたH₂ガス中に混合されてエアロゾル状となり搬送管lの入口に送り込まれる。

【0004】 そして夫々の搬送管k、lに送り込まれた両エアロゾルは搬送管k、lより搬送管nに搬送される間に二重管部mで均一に混合し、従って、エアロゾル中のAg微粒子とFe微粒子もH₂ガス中で均一に混合し、膜形成室q内で搬送管nの先端より噴射して基板p上に堆積膜（Ag微粒子とFe微粒子の均一混合膜）を形成する。

【0005】 尚、図中、rは生成室a、bと真空排気装置iとをバルブsを介して接続する接続管、tは膜形成室qと真空排気装置oとをバルブuを介して接続する接続管、vはキャリアガス導入管jに配置したバルブを示す。

【0006】 また、本発明者らは、特開平4-42853号で、図10に示すような、微粒子aとキャリアガスbとを混合する混合容器cと、該混合容器cから導出する搬送管dと、該搬送管dの先端側に接続するノズルeと、該ノズルeの先端に近接して配置した基板f上に堆積される微粒子aを加熱するハロゲンランプを熱源とするビーム加熱装置gとから成る膜形成装置を用い、微粒子aとしてBPSCCO系（Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O）系高温超伝導材微粒子を、キャリアガスbとして乾燥空気を使用して、ノズルeの先端から加熱された微粒子aをキャリアガスbと共に基板f上に噴射し、ビーム加熱装置gのファイバーhより照射する赤外線熱で微粒子aの堆積部を加熱し、微粒子膜iの形成と同時に熱処理を同時に行うガス・デポジション法を提案した。

【0007】 更に、前記膜形成と熱処理を同時に行うガス・デポジション法による膜形成の具体例を説明する。まず、容器c内にBPSCCO系高温超伝導材微粒子（平均粒径0.2 μ m）aを入れ、ガスボンベjより乾燥空気をキャリアガスbとして導入すると、混合容器c内で微粒子aは導入された空気中に混合されてエアロゾル状となり、搬送管dの入口に送り込まれる。また、ノズルeの先端に間隔0.5mmを存して保持されたマグネシヤ製の基板fを予め300℃に加熱し、x方向に1mm/minの速度で移動させながら、該基板f上に搬送管d内に送り込まれた微粒子aとキャリアガスbのエアロゾルを搬送管dよりその先端側に設けたノズルeの先端より噴射した。

【0008】 そして、ノズルeから噴射された微粒子aを基板f上に堆積させながら、その堆積部をねらってビ

ーム加熱装置gよりの出力250Wのハロゲンランプを熱源とする集束された赤外線ビームを赤外線導入用ファイバgでスポット照射して微粒子膜iを形成する。その照射面の温度は赤外線放射温度計kのセンサー1の測温で920℃であった。このようにして、膜形成と熱処理が同時にかつ連続して行われて基板g上に形成されたBPSCCO系高温超伝導材微粒子膜の形状は幅0.3mm、厚さ25μmであり、膜全体が約900℃に加熱されていることが、その後の膜の超伝導特性の測定で示されている。

【0009】尚、図中、mは容器c内にキャリアガスbを噴出させるキャリアガス導入管、nは膜形成室、oは膜形成室nの真空排気装置、pは基板fの移動装置、qは基板fの加熱装置、rはビーム加熱装置hの電圧調節器を示す。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記図9に示す形成装置では、生成室での2種の微粒子（前記具体例ではAg微粒子とFe微粒子）材料の蒸発、生成量を常に一定にしているため、基板上に形成される微粒子膜は、予め設定した組成比、例えばAg20%-Fe80%となっているため、単一の特性、機能を備えた微粒子の堆積膜しか形成することが出来ないという問題がある。

【0011】また、前記図10に示す形成装置ではキャリアガスと共に搬送され、基板上に堆積された微粒子の加熱は同一条件で加熱されるため、単一の特性、機能を備えた微粒子の堆積膜しか形成することが出来ないという問題があり、また、堆積された微粒子を加熱する加熱装置はハロゲンランプを熱源としているため、ハロゲンランプ（通常の使用電力は電圧50V、電流6Aで300Wの入力である）の熱容量が大きく、またハロゲンランプから放射された赤外線の集光のミラーは温度変化への対応に時間を要するため、堆積中の微粒子に対する加熱温度制御を短時間のうちに切換えることが出来ないという問題がある。

【0012】本発明はかかる問題点を解消し、基板上に噴射される微粒子とキャリアガスとの混合率を変化させると共に、基板上に堆積される微粒子の堆積部への加熱条件を変化させることにより、同じ膜内でも場所により異なった膜特性を与え、それにより膜全体の組成、機能を変化させて膜特性を高めた微粒子膜の形成法と、その膜形成に用いる形成装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するガス・デポジション法による微粒子膜の形成法を提案するもので、微粒子をキャリアガス中に浮遊させ、キャリアガスと共に搬送し、噴射して基板上に微粒子膜を形成するガス・デポジション法において、基板上に堆積する微粒子膜の厚さ方向、または長さ方向に組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用で

行って、微粒子膜に複合的特性を与え、該特性を広範囲に制御することを特徴とする。

【0014】また、更に本発明は、前記形成法を実施するための形成装置を提案するもので、基板と、該基板にキャリアガスと共に微粒子を搬送する搬送管と、該搬送管の先端側に設けた微粒子を基板上に噴射するノズルとから成るガス・デポジション法による微粒子膜の形成装置において、前記搬送管の一部にガス導入・排気室を配置したことを特徴とする。

10 【0015】

【作用】キャリアガスと共に微粒子は搬送管で搬送されてノズルより基板上に噴射されて堆積される。その際、搬送管の途中にガス導入・排出室が配置されているので、ノズル中を流れるエアロゾルガスの流量を一定にしながら、そのガス中の微粒子の濃度を変化させることが出来るから、基板上に堆積する微粒子膜の厚さ方向、または長さ方向に組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用して行えば、基板上に部分的な特性の異なる微粒子の堆積膜が形成される。

20 【0016】

【実施例】本発明における微粒子とは粒径が0.1～1.0μm程度の微粒子および粒径が0.005～0.1μm程度の超微粒子を総称するものである。

【0017】先ず、本発明の形成法における混合微粒子の組成比の制御について述べる。混合微粒子の組成比を制御する方法として、微粒子生成室の微粒子蒸発・生成の速度を変化させることが考えられるが、蒸発部（蒸発原料やルツボやボート等の蒸発材料）の熱容量が大きく、蒸発・生成のための加熱電力を変化させても蒸発・生成速度が変化するのに実験装置でも数10secの時間が必要となる。

【0018】このため本発明では、微粒子の蒸発・生成速度を一定にし、搬送管の途中に微粒子を含んだエアロゾルと、微粒子を含まないガスの流量を調節し、膜形成室へのガス流量は一定にして微粒子の搬送量を制御するようにした。

【0019】この方式では、ガス/微粒子の搬送系でのバルブの切替えのみで行えるため、切替所要時間は1～2secで可能である。更に詳しく述べると、当初の微粒子を含んだエアロゾルの流量を Q_1 とし、そのエアロゾル中の微粒子の濃度の調節のために微粒子濃度調節容器即ち、ガス導入・排出室内に導入するガス（補充キャリアガス）の流量を Q_2 とし、また、エアロゾル中のガス導入・排出室から排出されるガス流量を Q_3 とすれば、常に $Q_2 = Q_3$ の状態を保つことにより、 Q_1 を一定にすれば、膜形成のためにノズルに流れるガス（エアロゾル）の流量は一定にしてそのガス中の微粒子の濃度を変化させることが出来る。

【0020】この方法では、微粒子の蒸発・生成条件を常に一定にし、搬送管の途中に配置したガス導入・排出

室内へのガス導入およびガス排出の調節で最終的にノズルに流れるガス中の微粒子濃度を制御することが出来るので、そのガス導入およびガス排出の調節は、1~2 secの短時間で可能となり、また、連続した調節も可能となる。

【0021】続いて、本発明の形成法における微粒子堆積部の加熱による結晶粒の大きさの制御について述べる。前記本発明者らが先に提案せる特開平4-42853号では微粒子堆積部の加熱方法として、ハロゲンランプを熱源とする赤外線加熱方式を用いているが、用いるハロゲンランプは通常、使用電力が電圧50V、電流6Aで300Wの入力であるため、熱容量は大きく、また、ハロゲンランプから放射された赤外線の集光のミラーは温度変化への対応に時間を要する。

【0022】このため、本発明実施例では、短時間(1~2 sec)で出力を変化させることが出来るレーザービームに着目し、基板上に堆積中の微粒子への加熱装置としてレーザービームを使用することにした。レーザービームのレーザー発振器の出力の調整は容易に行えるため、堆積中の微粒子への出力変化は1~2 secで行うことが出来て、堆積の進行と共にレーザービーム出力を変化させて堆積部への加熱温度を変化させ、堆積膜の密度や結晶粒の制御が出来る。

【0023】次に、本発明の実施例を添付図面に基づき説明する。図1は本発明を実施する形成装置の1例を示すもので、図中、1は微粒子の第1生成室、2は微粒子の第2生成室、3は微粒子膜を形成する膜形成室を示す。

【0024】第1生成室1内は真空ポンプ4に真空バルブ5を備えた接続管6を介して接続し、また、第1生成室1内に連通されたガス導入管7から例えばAr(アルゴン)ガスをガス供給源8より調節弁9で流量を調整しながら導入出来るようにした。更に、第1生成室1内の下方には加熱蒸発させる蒸発原料Aとして粒状のAg(銀)を収容する黒鉛ルツボ10を配置し、該ルツボ10をバンド状タンタルヒーター11で間接加熱するようにした。この場合、第1生成室1内を真空ポンプ4で一度真空に排気した後、ガス導入管7よりArガスを所定圧まで導入する。

【0025】同様に、第2生成室2内は真空ポンプ12に真空バルブ13を備えた接続管14を介して接続し、また、第2生成室2内に連通されたガス導入管15から例えばAr(アルゴン)ガスをガス供給源16より調節弁17で流量を調整しながら導入出来るようにした。更に、第2生成室2内の下方には加熱蒸発させる蒸発原料Bとして小片のFe(鉄)を収容するアルミナコートのパケット状タングステンヒーター18を配置し、該ヒーター18に接続した電極19で直接加熱するようにした。その場合、第2生成室2内を真空ポンプ12で一度真空に排気した後、ガス導入管15よりArガスを所定

圧まで導入する。

【0026】また、第1生成室1の上方に原料Aの加熱蒸発させる微粒子をキャリアガスと共に搬送する内径5mmの第1搬送管20の一端を気密に挿入して接続し、その他端を膜形成室3側に延設した。また、第2生成室2の上方に加熱蒸発させる原料Bの微粒子をキャリアガスと共に搬送する内径5mmの第2搬送管21の一端を気密に挿入して接続し、その他端を膜形成室3側に延設した。そして、第1搬送管20の延設部分の搬送管22の先端を、第2搬送管22の延設部分の搬送管23に、その管壁から内部に同心に挿入して気密に接続し、膜形成室3に向かって開口する同心の二重管部24を形成した。尚、この場合二重管部24における内外通路の断面積を等しくすることにより、第1生成室1および第2生成室2で夫々蒸発・生成した微粒子を含むキャリアガスの搬送量を同一量とすることが出来る。

【0027】また、二重管部24の先端側を内径5mmの搬送管25に形成すると共に、該搬送管25の先端部分に内径1.0mmのステンレス鋼製のノズル26を設けた。

【0028】膜形成室3内は真空ポンプ27に真空バルブ28を備えた接続管29を介して接続し、また、膜形成室3の下方に基板30を保持し、該基板27を水平方向に移動させる基板保持装置31を配置し、また、第1生成室1に接続されている第1搬送管20と搬送管22、および第2生成室2に接続されている第2搬送管21と搬送管23に連なる二重管部24の先端側の搬送管25の先端部分に設けられているノズル26を膜形成室3の内部に気密に挿入し、ノズル26の先端を膜形成室3内の基板30と所定間隔を存して配置し、第1生成室1および第2生成室2で蒸発・生成した微粒子をキャリアガスと共に第1搬送管20と搬送管22、および第2搬送管21と搬送管23並びに二重管部24と、搬送管25を経てノズル26より噴射して基板30上に微粒子膜Fを形成するようにした。この場合、膜形成室3内を真空ポンプ27で所定圧に排気するようにした。

【0029】ここで、前記構成装置において蒸発原料AとしてAg、蒸発原料BとしてFeを用いた場合の作動について説明する。

【0030】先ず、第1生成室1内を真空ポンプ4で所定圧に減圧した後、第1生成室1内の黒鉛ルツボ10をタンタルヒーター11に電圧4.8V、電流220Aを印加して加熱し、該黒鉛ルツボ10内のAgを溶融し、溶湯表面温度1180℃に保持する。その際、第1生成室1内にガス導入バルブ9で流量を調整しながらガス供給源8よりAr(アルゴン)ガスを1.8リットル/minを導入して、ガス圧力300Torrに保持した。

【0031】また、第2生成室2内を真空ポンプ12で所定圧に減圧した後、第2生成室2内のタングステンヒーター18を電極19に電圧4.8V、電流46Aを印

加して加熱し、該タングステンヒーター18内のFeを溶融し、溶湯表面温度を1580℃に保持する。その際、第2生成室2内にはガス導入バルブ17で流量を調整しながらガス供給源16よりAr（アルゴン）ガスを1.8リットル/minを導入して、ガス圧力300Torrに保持した。

【0032】そして、第1生成室1で蒸発・生成したAg微粒子は導入したArガスと混合してエアロゾル状となり、第1搬送管20および搬送管22を通過し、また、第2生成室2で蒸発・生成したFe微粒子は導入したArガスと混合してエアロゾル状となり、第2搬送管21および搬送管23を通過し、二重管部24内で両エアロゾル状のガスの混合により、Ag微粒子とFe微粒子が混合され、搬送管25を通過して、膜形成室3内に搬送され、ノズル26の先端から真空ポンプ27で所定圧に排気されている膜形成室3内の基板30上に噴射する。この際、基板30は基板保持装置31により水平方向（矢印X方向）に移動させることにより、基板30上にAg微粒子とFe微粒子が重量比で50:50の微粒子膜Fが形成される（以後の組成比は全て重量比で示す）。尚、膜形成室3内の圧力は0.5Torrとした。

【0033】前記構成は本発明者らが先に特許第1531607号で提案せる装置と特に変わりはないが、本発明装置は本発明の特徴に基づき次の構成を備えるものである。

【0034】第1搬送管20と搬送管22との間に第1ガス導入・排出室32を配設し、また、第2搬送管21と搬送管23との間に第2ガス導入・排出室33を配設した。そして、第1ガス導入・排出室32内は真空ポンプ34に真空バルブ35を備えた接続管36に接続し、また、圧力計37と圧力調整系38を配置し、真空バルブ35の開閉で第1ガス導入・排出室32内を設定した圧力に保持されるようにした。更に、第1ガス導入・排出室32内に連通されたガス導入管39から例えばAr（アルゴン）ガスをガス供給源40よりガスバルブ41とその流量調整系42で流量を調整しながら導入出来るようにした。

【0035】同様に、第2ガス導入・排出室33内は真空ポンプ43に真空バルブ44を備えた接続管45に接続し、また、圧力計46と圧力調整系47を配置し、真空バルブ44の開閉で第2ガス導入・排出室33内を設定した圧力に保持されるようにした。更に、第2ガス導入・排出室33内に連通されたガス導入管48から例えばAr（アルゴン）ガスをガス供給源49よりガスバルブ50とその流量調整系51で流量を調整しながら導入出来るようにした。

【0036】また、図示例では堆積中の微粒子への加熱装置として、下記加熱装置を用いた。膜形成室3内のノズル26の先端部分近傍にノズル26から噴射され、基板30上に堆積される微粒子を加熱するために照射する

レーザービーム用の位置調整自在の反射鏡52と位置調整自在の集束レンズ53を配置し、膜形成室3の外方に配置された例えばCO₂ガスレーザーのレーザー光発振器（最高出力は12Wで連続定格）54よりレーザービームLBをレーザー光の吸収の少ないガラス製のレーザー光導入窓55を通過させ、膜形成室3内に導入し、反射鏡52および集束レンズ53の位置調整によりノズル26先端の真下の基板27上に堆積される微粒子に焦点が合うようにレーザービームLBをスポット状に照射するようにした。

【0037】また、ノズル26の先端部分近傍にレーザービームLBの照射時に堆積中の微粒子の膜表面温度を測定する温度測定器56を配置した。

【0038】尚、図中、57はレーザー光発振器54のレーザー出力調整器、58は温度測定器56の温度表示器を夫々示す。

【0039】次に前記図1に示す膜形成装置を用いて、微粒子膜の具体的作成例を説明する。

【0040】実施例1

本実施例ではAg:Feの組成比が70:30の微粒子膜の作成例である。まず、第1生成室1内の黒鉛ルツボ10内に蒸発原料Aとして粒状のAgを充填し、また、第2生成室2内のタングステンヒーター18内に蒸発原料Bとして小片のFeを充填した。また、膜形成室3内の基板保持装置31に長さ30mm、幅30mm、厚さ1mmのアルミナ製の基板30を保持し、該基板30とノズル26の先端とを0.5mmの間隔に保った。

【0041】次に、第1生成室1内を真空ポンプ4で2×10⁻²Torrに減圧した後、黒鉛ルツボ10をタンタルヒーター11に電圧4.8V、電流220Aを印加して加熱し、該黒鉛ルツボ10内のAgを溶融し、溶湯表面温度を1180℃に保持すると共に、第1生成室1内にガス導入バルブ9で流量を調整しながらガス供給源8よりArガスを1.8リットル/minを導入して、ガス圧300Torrに保持した。

【0042】また、第2生成室2内を真空ポンプ12で2×10⁻²Torrに減圧した後、タングステンヒーター18に電極19に電圧4.8V、電流46Aを印加して加熱し、該タングステンヒーター18内のFeを溶融し、溶湯表面温度を1580℃に保持すると共に、第2生成室2内にガス導入バルブ17で流量を調整しながらガス供給源16よりArガスを1.8リットル/minを導入して、ガス圧300Torrに保持した。この場合、第1ガス導入・排出室32および第2ガス導入・排出室2内の圧力は夫々290Torrを示している。

【0043】続いて、第2ガス導入・排出室33内にガスバルブ50と流量調整系51で流量を調整しながらガス供給源49よりArガスを2.3リットル/min導入すると共に、真空ポンプ43および圧力計46と圧力調整系47を作動させながらにより真空バルブ44の開

閉操作で第2ガス導入・排出室2内の圧力を第1ガス導入・排出室1内の圧力と同じ290Torrになるように設定した。

【0044】そして、第1生成室1内で蒸発、生成したAg微粒子を該室内に導入したArガスと混合させてエアロゾル状とし、これを搬送管20を経て第1ガス導入・排出室32内に送り込む。また、第2生成室2内で蒸発、生成したFe微粒子を該室内に導入したArガスと混合させてエアロゾル状とし、これを搬送管21を経て第2ガス導入・排出室33内に送り込む。

【0045】第1ガス導入・排出室32内に送り込まれたAg微粒子を含むエアロゾルガスは搬送管22を経て二重管部24に送り込まれると共に、第2ガス導入・排出室33内に送り込まれ、該室内でのガス導入、排出操作によりガス中のFe濃度が変わったFe微粒子を含むエアロゾルガスが搬送管23を経て二重管部24に送り込まれ、両エアロゾルガスを該二重管部24内で合流、混合させて、均一に混合した混合エアロゾルガスを搬送管25の先端側のノズル26より膜形成室3内の基板30上に噴射して、図2示すような長さ25mm、幅1.0mm、厚さ100μmのAgとFeとから成る微粒子膜Fを形成した。また、膜形成室3内の圧力は真空ポンプ27の作動で0.5Torrとし、基板31の移動速度(矢印X方向)は3mm/minとした。

【0046】尚、本実施例では基板30上に堆積中の微*

*粒子にはレーザー光発振器からのレーザービーム照射による加熱処理は行わなかった。

【0047】基板30上に形成された微粒子膜Fの組成をX線マイクロ分析(XMA)で測定したところ、Ag(微粒子):Fe(微粒子)の組成比は70.8:29.2であり、目標とした組成比のAg70:Fe30に合致していることが確認された。

【0048】本実施例の膜形成法による組織の均一な混合微粒子膜は、エレクトロニクス素子としての導電材、抵抗材、誘電材等の特性の安定と特性の向上に寄与する。

【0049】実施例2

前記実施例1では微粒子膜F中のAgとFeの組成比が一定(Ag70:Fe30)の微粒子膜の作成例としたが、本実施例は、その組成比を連続的に変化した組成比の微粒子膜、即ち膜形成(堆積)の初期ではAg90:Fe10の組成比とし、連続的にその割合を変化し、膜形成終了時はAg10:Fe90の組成比とした微粒子膜の作成例である。

【0050】第1ガス導入・排出室32と、第2ガス導入・排出室33のArガスの導入および排気の設定条件を下記表1とした以外は前記実施例1と同様の方法で基板30上に微粒子膜を形成した。

【0051】

【表1】

	第1ガス導入・排出室		第2ガス導入・排出室	
	Arガス導入量 (リットル/min)	真空排気	Arガス導入量 (リットル/min)	真空排気
膜形成初期	1.8	無	10.4	有
膜形成の終了前	10.4	有	1.8	無

【0052】上記表1に示すように第1ガス導入・排出室32と、第2ガス導入・排出室33へのArガス導入流量を連続的に変化させることにより、基板上に堆積する混合微粒子膜の組成比は、膜形成初期のAg90-Fe10から、膜形成の終了時にはAg10-Fe90に、その間は第1ガス導入・排出室32および第2ガス導入・排出室33へのArガス導入量と排気の調整で連続的に変化する。その基板30上に形成された微粒子膜Fの長さ方向と微粒子組成比との関係を図3に示す。

【0053】このように、基板上への微粒子の堆積時にその組成比を任意に制御することが可能となり、それにより基板上に形成される微粒子膜の長さ方向で図3のような組成比を連続的に変化させ得ることが出来る。

【0054】本実施例の膜形成法では、2種類の元素の組成比を連続的に変化した傾斜材料として、任意に組成を選択し、設計および作成が出来る。その傾斜材料膜

は異種材料との接合時に、夫々の材料に適したぬれ性を有する材料の微粒子を選択して組み合わせる。

【0055】実施例3

前記実施例2では基板30上に線状の微粒子膜Fの作成例としたが、本実施例は基板等の部材上に厚さ方向に組成比が連続的に変化した微粒子圧粉体の作成例である。

【0056】本実施例では基板の代わりに図4に示すような、例えば径10mm、高さ40mmのCu(銅)製の部材61を用い、これを下方向(矢印Y方向)に移動させながら、該部材61上に混合エアロゾルを噴射させながら堆積させて、径1.0mm、高さ6mmの堆積状の小さな塊の微粒子圧粉体Pを形成させた。この場合のノズル26より噴射される微粒子の堆積速度を0.4mm/minとし、その他の条件は前記実施例2と同じとした。

【0057】その部材61上に形成された微粒子圧粉体

Pの厚さ方向と微粒子組成比との関係を図5に示す。このように、基板上への微粒子の堆積時にその組成比を任意に制御することが可能となり、それにより基板上に形成される微粒子膜の厚さ方向で図5のような組成比を連続的に変化させ得ることが出来る。

【0058】実施例4

本実施例は基板上に堆積中の微粒子への加熱条件を変化させながら微粒子膜の作成例である。

【0059】第2生成室2内のアルミナコート・バスケット状のタングステンヒーター18内に小片のNiを充填した後、第2生成室2を真空ポンプ12で圧力 2×10^{-3} Torrに減圧し、該タングステンヒーター18を電極19に電圧4.6V、電流4.4Aを印加して加熱し、Niを溶融し、溶湯表面温度を1550℃に保持する。その際、第2生成室2内にガス導入バルブ17で流量を調整しながらガス供給源16よりArガスを1.8リットル/min導入して、ガス圧300Torrに保持した。

【0060】本実施例では第1生成室1での蒸発、生成の操作、並びに第1ガス導入・排出室32へのガス導入および排気は一切行わない。また、第2ガス導入・排出室33でのガス導入および排気も行わない。また、本実施例では微粒子膜を堆積させる基板30として長さ30mm、幅30mm、厚さ1mmのAl₂O₃（アルミナ）製板を用いた。

【0061】そして、第2生成室2内で蒸発、生成した*

*Ni微粒子は該室内に導入したArガスと混合して、エアロゾル状となり、第1搬送管22、第2ガス導入・排出室33および搬送管23、更に二重管部24、搬送管25を経て内径0.6mmのノズル26より、真空ポンプ27で室内圧0.35Torrに排気されている膜形成室3内の基板30上に噴射して微粒子膜Fを堆積形成した。

【0062】この場合、微粒子の堆積は直径0.6mmでNi微粒子の堆積速度を $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ とし、30sec堆積して、膜厚30 μm の微粒子膜Fを形成するようにした。また、微粒子膜Fの堆積中は下記表2に示すようにガスレーザーのレーザー光発振器54にレーザー出力器59よりの出力を変化、調整させながら通電し、レーザービームLBをレーザー光導入窓55を通過させ、膜形成室3内に導入せしめ、位置調整された反射鏡52で反射させ、これを位置調整された集束レンズ53よりスポット径1mmのレーザービームLBとして図6に示すように照射した。また、堆積中の微粒子の表面温度は、温度測定器56の測温で堆積初期は180℃、また、15秒経過後は480℃、また、30秒の堆積終了時は720℃であった。尚、基板30上への微粒子の堆積初期は無加熱とし、また、微粒子の堆積中は基板30の移動は行っていない。

【0063】

【表2】

Ni微粒子堆積経過時間(sec)	堆積開始	5	10	15	30
レーザービーム出力(W)	1	2	3	4	0

【0064】基板30上に堆積、加熱されたNi微粒子膜Fは調べたところ、下部は硬く、断面観察では下部の微粒子膜Fはエアロゾル状で搬送された平均粒径30nmのNi微粒子が緻密に堆積されて、あたかも微結晶（結晶粒径30nm）の組織を示しており、また、微粒子膜Fの上部では膜が軟らかく、断面観察では微粒子膜Fの上部側、即ち膜表面に近くなるに従い、粒子が粗大となっており、微粒子膜Fの表面近くでは、結晶粒径はほぼ1 μm の大きさに成長していた。

【0065】このことは、Ni微粒子焼結成形体の結晶粒径と硬度との関係を表す図7〔林宏爾、江藤浩之：日本金属学会誌、平成元年2月号（1989）221～226頁より引用〕に三角印でプロットされている特性値線と一致する。

【0066】本実施例の堆積、加熱法により形成されたNi微粒子膜では、結晶粒径30nmの堆積部（下部膜）のビッカース硬度は520であり、また、結晶粒径1 μm の堆積部（膜の表面部分）のビッカース硬度は140であった。また、堆積された微粒子膜Fのほぼ中間

部分では結晶粒径は300nm（0.3 μm ）で、ビッカース硬度は280であった。参考までに焼鈍済みNi圧延板（結晶粒径 $\approx 5 \mu\text{m}$ ）のビッカース硬度は120である。

【0067】本実施例の堆積、加熱法で堆積された微粒子膜の硬度は基板近くから表面近くにかけて連続的に低下している。この逆の傾向、即ち基板近くの微粒子膜の硬度が軟らかく、微粒子膜の表面近くの硬度が硬い微粒子膜の形成も出来る。この場合は、前記表2に示すレーザービーム出力を微粒子の堆積開始時に大きくし、その後は堆積の進行と共に、レーザービーム出力を順次小さくしてゆけばよい。

【0068】このように、基板上への微粒子の堆積時にそれを加熱する加熱温度を任意に制御することが可能となり、それにより基板上に形成される微粒子膜の長さ方向で図8（A）のような、また、微粒子圧粉体の微粒子の厚さ方向で図8（B）のような微粒子の結晶粒の大きさを連続的に変化させ得ることが出来る。

【0069】また、本実施例の膜形成法では、堆積され

た微粒子膜の表面硬度を高くすることにより摺動を伴う精密機械部品の接点や端子に、また、堆積された微粒子膜の表面硬度を低くすることにより電気的なコンタクトの良好な接点や端子に利用することが出来る。

【0070】本発明の膜形成法は前記実施例に限定されるものではなく、基板上に形成する微粒子膜、または部材上に形成する微粒子圧粉体の特性、および用途に対応させて、基板上に堆積させる微粒子の組成比と、堆積中の微粒子への加熱処理とを組み合わせるべき。即ち、微粒子の組成比を一定状態でノズルより噴射させるか、或いは微粒子の堆積中に微粒子の組成比を変化させながらノズルより噴射させて基板上に微粒子を堆積させるか、更に、基板上に堆積と同時に微粒子に加熱処理を施すことにより、微粒子膜に複合的特性を与えて、同じ微粒子膜内でも場所により異なった膜特性を有し、膜全体の組成、機能を変化させて膜特性を高めた微粒子膜を容易に形成することが出来る。

【0071】

【発明の効果】本発明のガス・デポジション法による微粒子膜の形成法によるときは、堆積される微粒子膜の厚さ方向、または長さ方向に組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用して行うようにしたので、基板上に堆積される微粒子の堆積膜に部分的な特性を極めて簡単に形成することが出来る等の効果がある。

【0072】また、本発明のガス・デポジション法による微粒子膜の形成装置によるときは、搬送管の一部にガス導入・排出室を配置したので、基板上に堆積される微粒子膜の厚さ方向、または長さ方向に組成比の変化と、結晶粒の大きさの変化とを単独、または併用して行うことができるから、基板上に堆積される微粒子の堆積膜に*

* 部分的な特性を極めて簡単に形成することが出来る形成装置を提供出来る効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の微粒子膜の形成装置の1実施例の説明線図、

【図2】 図1の形成装置を用いて基板上に微粒子膜の形成状態の説明図、

【図3】 微粒子膜の長さ方向と組成比との関係を表す特性線図、

10 【図4】 図1の形成装置を用いて部材上に微粒子圧粉体の形成状態の説明図、

【図5】 微粒子圧粉体の厚さ方向と組成比との関係を表す特性線図、

【図6】 基板上に堆積中の微粒子へのレーザービームの照射状態の説明図、

【図7】 超微粒子焼結成形体の結晶粒直径と硬度との関係を表す特性線図、

【図8】 (A)は微粒子膜の長さ方向と結晶粒直径との関係を表す特性線図、(B)は微粒子圧粉体の厚さ方向と結晶粒直径との関係を表す特性線図、

【図9】 従来の微粒子膜の形成装置の1例の説明線図、

【図10】 従来の微粒子膜の形成装置の他例の説明線図、

【符号の説明】

20, 21, 22, 23, 24, 25 搬送管、

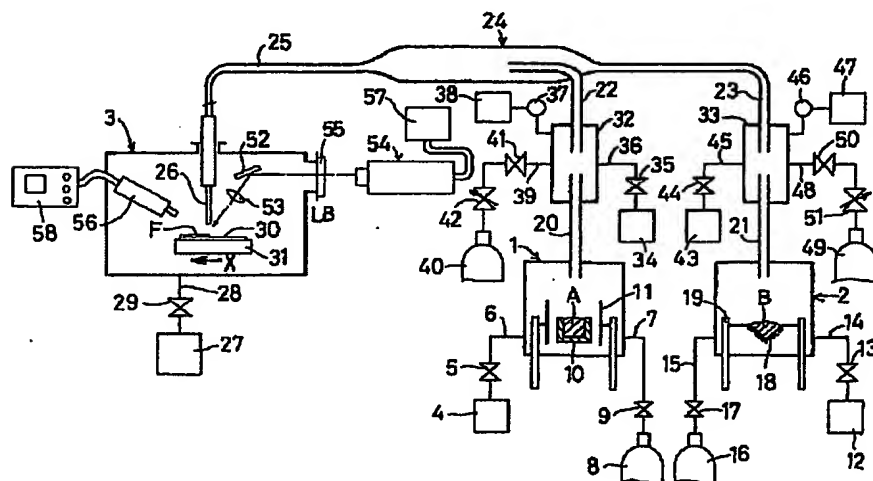
26 ノズル、

30, 61 基板、

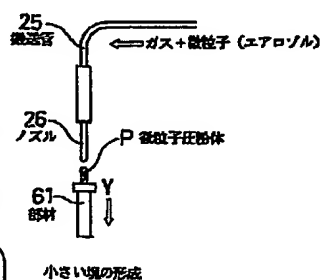
32, 33 ガス導入・排出室、

F, P 微粒子膜。

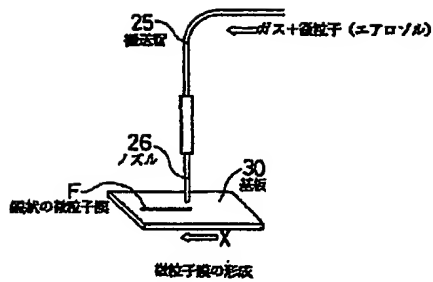
【図1】



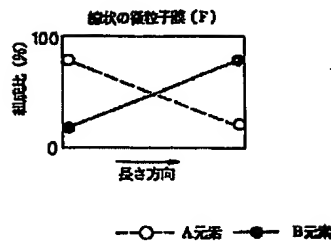
【図4】



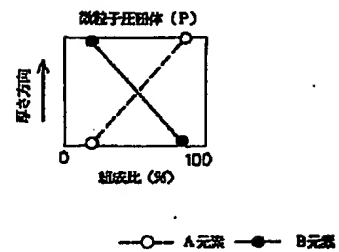
【図2】



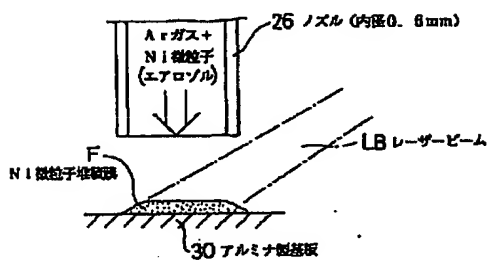
【図3】



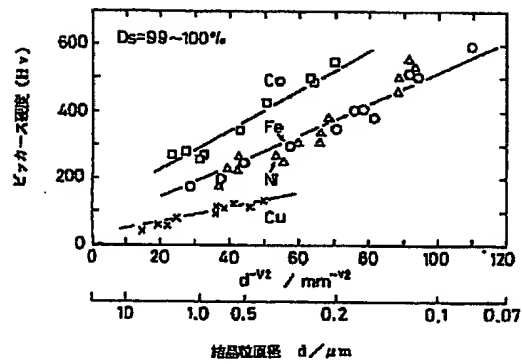
【図5】



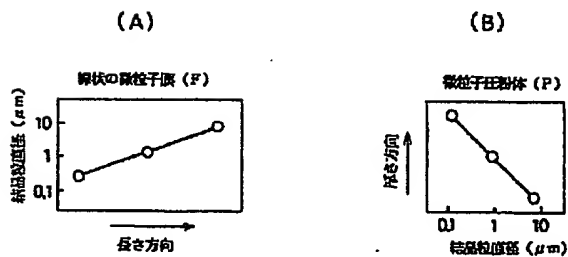
【図6】



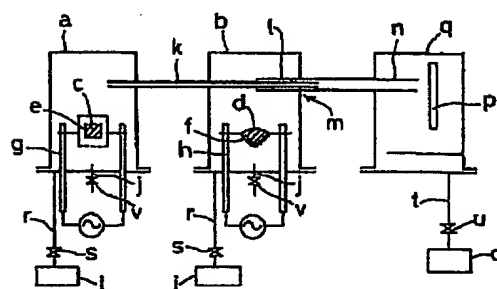
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

